

## 무긴장 열처리 나일론 6 필라멘트사의 내부구조 변화 — 미연신사, 부분배향사 및 완전연신사의 비교 —

### 이 정 주·조 길 수

연세대학교 가정대학 의생활학과

### The Microstructural Changes of Free-Annealed Nylon 6 Filament Yarns — Comparison of UDY, POY, and FDY —

Jung Ju Lee · Gil Soo Cho

\*Dept. of Clothing and Textiles, College of Home Economics, Yonsei University

(1988. 9. 27 접수)

#### Abstract

The microstructural changes of nylon 6 UDY, POY and FDY were compared after free-annealing through crystallinity, birefringence, and melting behavior analyses.

Free-annealing was done at various temperatures (120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C) and times (15 min., 30 min., 60 min.) using vaccum oven. Crystallinity was measured by the density gradient column technique and birefringence was measured using a Nikon polarizing microscope with a quartz wedge and Séar mont compensator. Melting behavior was investigated on the basis of DSC melting curves.

Crystallinites of specimens increased as the treatment temperature and time increased. Birefringence of UDY increased after annealing and increased as the treatment temperature increased. On the other hand, those of POY and FDY decreased after annealing. Especially, the changes of crystallinity and birefringence of treated POY were particularly lower than those of treated UDY and FDY.

Melting peaks of untreated UDY, POY and FDY were different in the position and the shape, but little change was seen in melting peaks in spite of increasing the annealing temperature and time. UDY and FDY showed single melting peaks in all the specimens. But POY showed double melting peaks, which means the coexistences of crystals with different thermal properties.

#### I. 서 론

열가소성 합성섬유로서 의류 및 산업용으로 널리 사용

되고 있는 나일론 6 필라멘트사는 분자를 섬유의 길이 방향으로 배열시키는 열신 조건과 섬유에 형태안정성을 부여하는 열처리 조건에 따라 미세구조가 현저하게 달라

져, 원사의 물리적 성질과 염색성 등의 변화를 수반한다. 그러므로 원하는 물성을 지닌 섬유를 얻기 위해서는 섬유의 내부구조를 파악하고 통제하는 것이 필요하다.

현재까지 보고된 나일론 6 필라멘트사에 대한 연구는 열처리에 따른 내부구조 및 물성변화를 다루었거나, 연신 또는 열처리된 섬유의 용융거동을 다룬 것이 대부분이다<sup>1~8)</sup>. 최근들어 연신공정을 생략하고도 안정한 물성을 지니는 필라멘트사의 새로운 생산방법의 연구가 진전되어 실용화되어감에 따라, 고속방사법에 의해 얻어진 부분배향사의 이용이 증가하고 있다. 그럼에도, 부분배향사를 열처리하여 그 열적 성질 및 물성을 다룬 연구는 극히 드물뿐만 아니라<sup>9)</sup> 연신정도의 차이에 따른 미연신사, 부분배향사 및 완전연신사를 대상으로 결정화도와 배향도와 변화, 그리고 열분석에 의한 용융거동의 변화를 함께 다룬 연구는 없는 상태이다.

본 연구는 나일론 6 미연신사, 부분배향사 및 완전연신사를 무긴장 상태에서 열처리하여, 열처리 온도와 시간에 따른 결정화도, 배향도 및 용융거동을 비교, 고찰 하므로써 원하는 물성을 지닌 나일론 6 필라멘트사의 개발에 도움이 되고자 실시하였다.

## I. 실 험

### 2-1. 시료

열처리용 시료로는 코오롱사에서 제공한 70 denier/24 filaments 제조용 나일론 6 미연신사(Undrawn Yarn, UDY), 부분배향사(Partially Oriented Yarn, POY), 완전연신사(Fully Drawn Yarn, FDY)를 사용하였다.

### 2-2. 열처리 방법

시료를 무긴장상태로 진공건조기에서 열처리하였다. 열처리 온도는 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C 이었고, 열처리 시간은 15분, 30분, 60분 이었다.

### 2-3. 결정화도 측정

$\text{CCl}_4$  ( $\rho:1.584$ )와 n-heptane ( $\rho:0.680$ )의 혼합액으로 이루어진 밀도구배관(Davenport DMD 687/303)을 이용하여 23°C에서 시료의 밀도를 측정한 후, 다음의 공식에 따라 weight fraction percent crystallinity를 계산하였다.

$$X_{\text{cr}}(\%) = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

여기서  $X_{\text{cr}}$  : 결정화도 (%)

$\rho$  : 시료의 밀도(g/cc)

$\rho_a$  : 100% 비결정 영역의 밀도

$\rho_c$  : 100% 결정 영역의 밀도이다.

이때  $\rho_a$  및  $\rho_c$ 의 밀도값은 각각 1.11, 1.23<sup>10)</sup>을 사용하였다.

### 2-4. 복굴절률 측정

Nikon Polarizing Microscope 상에서 quartz wedge와 Séparmont compensator를 사용하여 시료의 retardation을 측정하고, 현미경에 부착된 Filar micrometer로 시료의 두께를 측정하여 다음의 공식에 따라 복굴절률을 계산하였다<sup>11)</sup>.

$$\Delta\eta = \frac{r}{d}$$

여기서  $\Delta\eta$  : 복굴절률

r : retardation(nm)

d : 시료의 두께(nm)이다.

### 2-5. DSC측정

Perkin-Elmer DSC-IV를 사용하여 질소 분위기에서 온도는 30°C에서 250°C까지, 승온속도를 20°C/min으로 하여 시료의 DSC곡선을 얻었다. 이때 시료의 용융점은 indium의 용융점의 참값(156.6°C)과 측정 용융점(156.4°C)과의 차이, 즉 보정 factor값(0.2°C)을 더해서 보정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3-1. 결정화도 변화

나일론 6 필라멘트사를 무긴장열처리하여, 열처리 시간 60분에서의 처리온도에 따른 결정화도 변화와 열처리 온도 200°C에서의 처리시간에 따른 결정화도 변화를 각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타냈다.

여기서 보듯이 열처리하지 않은 시료의 결정화도는 미연신사(15.9%), 부분배향사(17.2%), 완전연신사(24.7%)의 순으로 높고, 3종류 시료 모두 열처리 온도가 높을수록 점차적으로 높은 결정화도를 나타내며, 이러한 현상은 60분 뿐 아니라 15분, 30분간의 열처리시에도 유

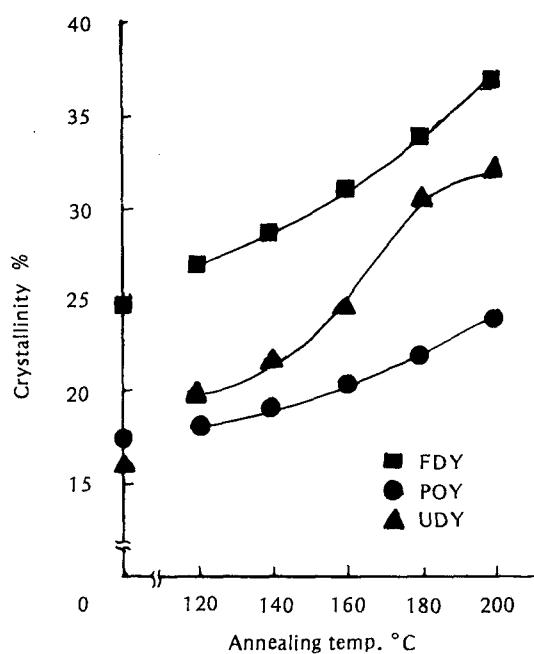


Fig. 1. Effect of free-annealing temperatures on the crystallinities of nylon 6 UDY, POY and FDY : annealing time = 60 min.

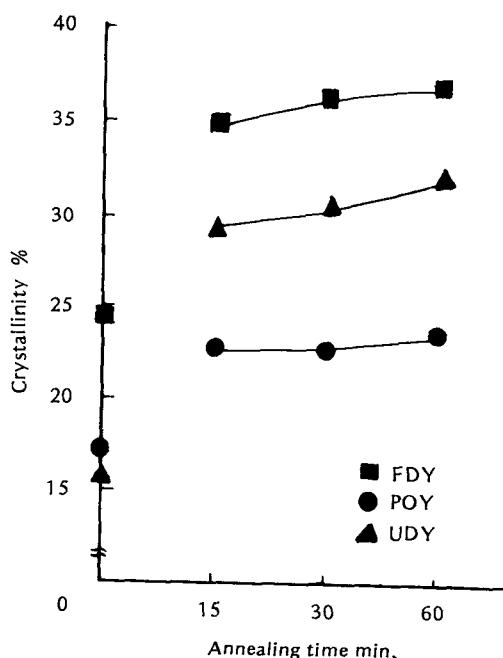


Fig. 2. Effect of free-annealing times on the crystallinities of nylon 6 UDY, POY and FDY ; annealing temperature = 200°C.

사하게 나타났다. 또한 열처리 시간이 길수록 점차적으로 약간 높은 결정화도를 나타내며, 이러한 현상은 200°C 미만의 열처리시에도 유사하게 나타났다.

이처럼 열처리 온도의 상승과 시간의 증가에 따라 나일론 6 필라멘트사가 높은 결정화도를 나타내는 것은 기존의 연구결과<sup>1~6,9</sup>와 일치하며, 이는 열처리 온도가 높을수록 분자운동이 활발해져 기존의 비결정 영역이나 결정을 제대로 형성하지 못했던 작은 결정 등의 성장이 촉진되고 처리시간이 길수록 이러한 현상이 지속되기 때문이라 생각된다. 그리고 완전연신사가 미처리 및 모든 열처리 조건에서 연신과정을 거치지 않은 미연신사나 고속방사법으로 얻어진 부분배향사에 비해 높은 결정화도를 나타내는 것은 완전연신한 것이 미연신한 것이나 부분배향한 것에 비해 비결정 영역에서의 분자쇄의 질서가 좋아 결정생성이 용이하기 때문이라 생각된다.

이상의 결과에서 특기할 만한 점은 부분배향사의 경우 미처리시에는 미연신사 보다 높은 결정화도를 나타내나, 열처리시에는 그 반대 현상을 나타내어 각 열처리 온도 및 시간에서 미연신사와 완전연신사에 비해 낮은 결정화도를 나타내는 점이다. 이에 대한 고찰은 용융기동 변화에서 하기로 한다.

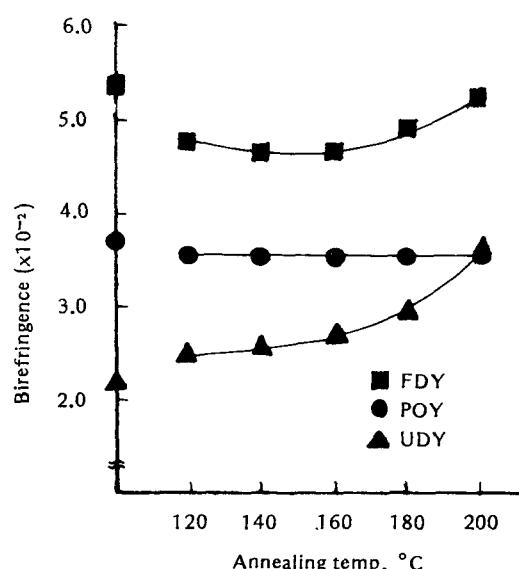


Fig. 3. Effect of free-annealing temperatures on the birefringences of nylon 6 UDY, POY, and FDY : annealing time = 60 min.

### 3-2. 복굴절률 변화

나일론 6 필라멘트사를 60분간 무긴장열처리했을 때의 처리온도에 따른 복굴절률 변화를 Fig. 3에 나타냈다.

열처리하지 않은 시료의 복굴절률은 미연신사(0.02154), 부분배향사(0.03705), 완전연신사(0.05346)의 순으로 높았다. 미연신사는 열처리 온도가 높을수록 점차적으로 높은 복굴절률은 나타냈는데, 이는 열처리에 따른 결정화도 증가가 무긴장 열처리로 인한 chain mobility 증가보다 더 큰 영향을 미쳐 궁극적으로 복굴절률이 증가하는데 기인하는 것이라 생각된다. 이와는 반대로 부분배향사와 완전연신사의 경우, 열처리로 인한 결정화도 증가에도 불구하고 열처리한 시료가 열처리하지 않은 시료보다 낮은 복굴절률을 나타냈는데, 이는 미연신사에 비해 비교적 높은 분자배향성을 지닌 부분배향사와 완전연신사가 무긴장열처리로 인한 chain mobility의 증가 즉, 활발한 분자쇄의 흘러짐에 보다 큰 영향을 받기 때문이며 180°C를 기점으로 FDY의 복굴절률의 다소 증가하는 것은 그 이후 온도에서의 열처리에 비해 180°C와 200°C에서의 고온 열처리가 상대적으로 큰 결정화도의 증가를 초래하는데 기인 하는 것이라 생각된다. 이러한 현상은 15분, 30분간의 열처리시에도 유사하게 나타나나, 열처리 시간에 따른 복굴절률의 변화는 거의 없었다.

또한 완전연신사가 미연신사나 부분배향사에 비해 모든 열처리 조건에서 높은 복굴절률을 나타내는 것은 완전연신사의 경우 용융방사 후의 연신효과로 인해 분자배향상태가 좋은데 기인하는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 부분배향사는 결정화도 변화에서와 마찬가지로 미연신사와 완전연신사에 비해 열처리에 따른 복굴절률의 변화가 작았으며, 처리온도 및 시간에 따른 복굴절률 변화는 거의 없었다. 이에 대한 고찰도 용융거동 변화에서 하기로 한다.

### 3-3. 용융거동 변화

나일론 6 필라멘트사를 무긴장열처리하여 승온속도 20°C/min.에서의 DSC용융곡선을 얻어, 열처리하지 않은 시료와 200°C에서 60분간 열처리한 시료의 용융곡선을 Fig. 4에 나타냈다.

열처리하지 않은 시료의 용융점은 미연신사(221.

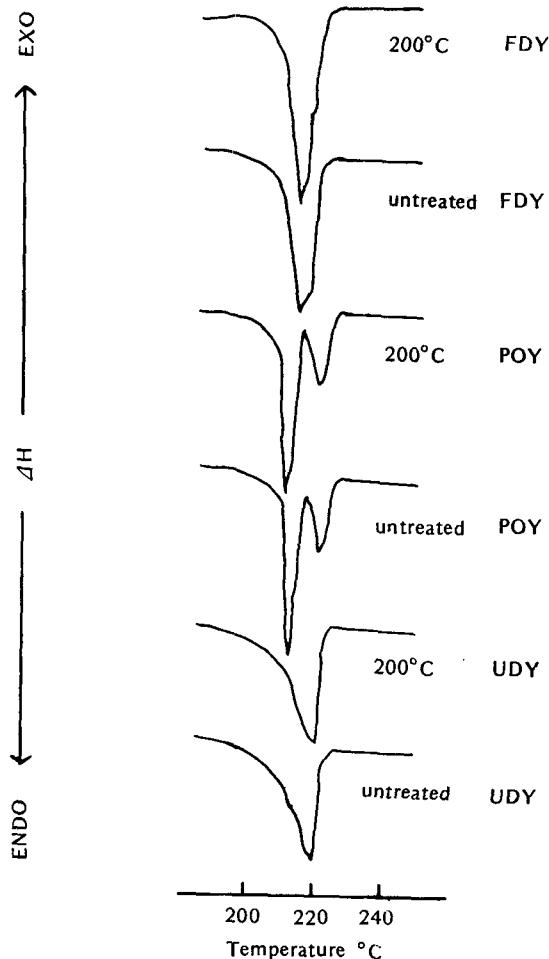


Fig. 4. DSC melting curves of nylon 6 UDY, POY and FDY : annealing temperature = 200°C, annealing time = 60 min.

2°C), 부분배향사(211.4°C 및 219.7°C, 이중용융피크), 완전연신사(217.7°C)가 다르며 용융피크의 위치뿐 아니라 그 형태 또한 매우 달랐다. 그러나 열처리한 경우, 3종류 시료 모두 열처리 온도 및 시간에 상관없이 열처리하지 않은 시료와 거의 유사한 용융점 및 용융피크의 형태를 나타내어, 무긴장열처리로 인한 용융거동 변화는 거의 없는 것으로 생각된다.

이상과 같은 미연신사, 부분배향사 및 완전연신사 간의 용융거동 차이를 나일론 6 필라멘트사에는 열적 성질이 다른 form 1결정 및 form 2 결정이 존재한다는 이

론<sup>9)</sup>에 따라 유추해 보면 다음과 같다.

미연신사는 고온쪽 용융피크만을, 완전연신사는 저온쪽 용융피크만을 나타내고 있다. 이와같이 미연신사가 완전연신사에 비해 상대적으로 낮은 결정화도를 지님에도 불구하고 높은 용융점을 나타내는 것은 이들 각각을 형성하는 결정의 열적성질이 다르기 때문이다. 즉, 미연신사는 form 1결정으로 완전연신사는 form 2결정으로 형성되어 있다. 이에 의해 부분배향사는 고온 및 저온용융피크 모두를 나타내어 form 1결정 및 form 2결정이 혼재하고 있음을 시사해준다. 그러나 부분배향사의 form 1 및 form 2결정은 미연신사의 form 1결정이나 완전연신사의 form 2결정에 비해 엉성하고 불완전하여 상대적으로 낮은 용융점을 나타낼 뿐 아니라 미연신사나 완전연신사에 비해 열처리에 따른 결정성장이 활발히 이루어지지 못해 상대적으로 낮은 결정화도의 증가를 보이며, 이같은 결과로 복굴절률의 변화 또는 낮게 나타나는 것이라 생각된다. 왜냐하면, 복굴절률은 무진장열처리에 의한 결정화도 증가 및 chain mobility 증가의 상호영향 정도에 의존하기 때문이다.

#### IV. 결 론

나일론 6 미연신사, 부분배향사 및 완전연신사를 무진장상태로 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C에서 각 15분, 30분, 60분간 열처리한 후 시료의 내부구조 및 용융거동 변화를 비교 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리에 따른 활발한 분자운동으로 처리온도가 높고 시간이 길수록 미연신사, 부분배향사와 완전연신사 모두 높은 결정화도를 나타내는 것이라 생각된다.

2. 무진장열처리가 결정의 성장과 분자의 chain mobility의 증가를 동시에 초래하므로, 열처리후 복굴절률은 이들 상호영향 정도에 따라 미연신사의 경우 증가하였고, 부분배향사와 완전연신사의 경우에는 감소했다.

3. 열처리에 따른 용융거동 변화는 거의 없었으나, 미연신사, 부분배향사와 완전연신사 간의 용융점 및 용융피크 형태는 매우 다르게 나타났다. 이와같은 용융거동의 차이는 방사속도 및 연신정도에 따라 열적 성질이 다른 form 1결정과 form 2결정이 형성되는데 기인하는 것이라 생각된다.

4. 미연신사와 완전연신사에 비해 부분배향사의 열처리에 따른 결정화도 및 복굴절률 변화가 작은 것은 form 1결정 및 form 2결정의 혼재에 기인하는 것이라 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Venkatesh, G.M., Bose, P.J., Shah, R.V. and Dweltz, N.E., Studies on Heating and Cooling of Synthetic Fibers, Yarns, and Fabrics. I. Properties of Nylon and Polyester Filament Yarns on Heat Setting in Silicone Oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2357-2377, (1978)
- 2) 이양현, 최석철, Nylon 6 Filaments의 유기용 세제에 서의 열처리에 의한 내부구조 및 물성변화, 한국섬유공학회지, **19**, 253-261, (1982)
- 3) Gupta, V.B., Majumder, A. and Seth, K.K., Structural Changes in Nylon 6 Yarn on Heat-Setting and Friction-Twisted Texturing, *Text. Res. J.*, **44**, 539-544, (1974)
- 4) Warwicker, J.O., The Structural Causes of the Dyeing Variations of Nylon Yarns Subjected at Dry Heat, *J. Soc. Dyers. Colour.*, **86**, 303-310 (1970)
- 5) 장봉진, 장동호, 우병식, 고강도 Nylon 6 Filaments의 열처리에 의한 구조와 물성에 대하여, 한국섬유공학회지, **17**, 1~6, (1980)
- 6) Arakawa, T., Nagotosh, F. and Arai, N., Melting Behavior and Morphology of Drawn Nylon 6, *J. Polym. Sci.*, A-2, **15**, 1461-1472 (1969)
- 7) Todoki, M. and Kawaguchi, T., Melting of Constrained Drawn Nylon 6 Yarns, *J. Polym. Sci.*, A-2, **15**, 1507-1520, (1977)
- 8) Todoki, M. and Kawaguchi, T., Origin of Double Melting Peaks in Drawn Nylon 6, *J. Polym. Sci.*, A-2, **15**, 1067-1075, (1977)
- 9) 이정주, 조길수, 김갑진, 정장열처리 나일론 6 부분배향사의 열적 성질 및 물성, 한국섬유공학회지, **24**, 504-511, (1987)
- 10) Homes, D.R., Bunn, C.W. and Smith, D.J., The Crystal Structure of Polycaproamide: Nylon 6, *J. Polym. Sci.*, **17**, 159-177, (1955)
- 11) 김갑진, 광학현미경에 의한 섬유 및 필름의 굴절률 및 복굴절률 측정, 한국섬유공학회지, **21**, 331-351, (1984)